

УДК 544.344:546.22-24:546.[28+815+683]

І. Д. Олексюк – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

М. Ю. Мозолюк – аспірант Волинського національного університету імені Лесі Українки;

Л. В. Піскач – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки;

М. Б. Литвінчук – студентка III курсу хімічного факультету Волинського національного університету імені Лесі Українки;

О. В. Парасюк – кандидат хімічних наук, доцент кафедри неорганічної та фізичної хімії Волинського національного університету імені Лесі Українки

Взаємодія компонентів у системах, утворених халькогенідами Tl(I), Hg(II), Pb(II), Si(IV)

Роботу виконано на кафедрі неорганічної та фізичної хімії ВНУ ім. Лесі Українки

Методами РФА та ДТА досліджено фазові рівноваги у квазіпотрійних системах $Tl_2X-\{Hg, Pb\}X-SiX_2$ ($X = S, Se$). Установлено існування нових тетраарних еквімолярних сполук. Методом порошку розшифровано кристалічну структуру $Tl_2HgSiSe_4$ (ПГ $I-42m$) та Tl_2PbSiS_4 (ПГ $P2_1/a$).

Ключові слова: тетраарні халькогеніди, діаграма стану, кристалічна структура.

Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Литвінчук М. Б., Парасюк О. В. Взаимодействие компонентов в системах, образованных халькогенидами Tl(I), Hg(II), Pb(II), Si(IV). Методами РФА и ДТА исследованы фазовые равновесия в квазитернарных системах $Tl_2X-\{Hg, Pb\}X-SiX_2$ ($X = S, Se$). Установлено существование новых эквимольных тетраарных фаз. Методом порошка расшифрованы кристаллические структуры $Tl_2HgSiSe_4$ (ПГ $I-42m$) и Tl_2PbSiS_4 (ПГ $P2_1/a$).

Ключевые слова: тетраарные халькогениды, диаграмма состояния, кристаллическая структура.

Olekseyuk I. D., Mozolyuk M. Yu., Piskach L. V., Litvinchuk M. B., Parasyuk O. V. Interaction in the Systems with Tl(I), Hg(II), Pb(II), Si(IV). The phase equilibria of the quasi-ternary systems $Tl_2X-\{Hg, Pb\}X-SiX_2$ ($X = S, Se$) were investigated by X-ray phase analyse and DTA. New quaternary phases with equal ratio components were found in these systems. Crystal structures of $Tl_2HgSiSe_4$ (S. G. $I-42m$) and Tl_2PbSiS_4 (S. G. $P2_1/a$) were determined by X-ray powder diffraction.

Key words: quaternary chalcogenides, phase diagram, crystal structure.

Постановка наукової проблеми та її значення. Порівняно недавно вчені розпочали досліджувати талієвмісні халькогенідні системи $Tl_2X-B^{II}X-D^{IV}X_2$ ($B^{II} = Cd, Hg, Pb, Mn$; $D^{IV} = Ge, Sn$; $X = S, Se, Te$). Зокрема, є відомості про утворення в цього типу системах сполук еквімолярного складу Tl_2PbGeS_4 [9] та $Tl_2B^{II}C^{IV}Te_4$ ($B^{II} = Cd, Hg, Mn$; $D^{IV} = Ge, Sn$) [15]. Ці системи подібні до систем, у яких одновалентним металом є Ag чи Cu і характерною особливістю фізико-хімічної взаємодії яких є утворення проміжних тетраарних фаз різноманітних складів: (6-1-1-6 ($Ag_6HgGeSe_6$), 2-3-1-6 ($Ag_2Hg_3GeS_6$), 4-1-2-7 ($Ag_4HgGe_2Se_7$), 2-1-2-6 ($Ag_2HgGe_2Se_6$) та 4-3-2-9 ($Ag_4Hg_3Sn_2Se_9$) [14]. Більшість із них кристалізується в тетрагональній структурі станіну (СТ Cu_2FeSnS_4 , ПГ $I-42m$), що є надструктурою до сфалериту, чи в ромбічній вюрцит-станіну (СТ Cu_2CdGeS_4 , ПГ $Pmn2_1$), яка надструктурна до вюрциту. Нецентросиметричність структур цих сполук дає підставу рекомендувати їх для використання як матеріали для нелінійної оптики.

В аспекті пошуку нових сполук актуальним є вивчення фізико-хімічної взаємодії компонентів квазіпотрійних систем $Tl_2X-\{Hg, Pb\}X-SiX_2$, де $X = S, Se$, а також кристалічної структури виявлених тетраарних фаз.

Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми. Квазібінарні системи, які обмежують потрійні $Tl_2X-\{Hg, Pb\}X-SiX_2$ ($X = S, Se$), вивчені раніше. Кристалохімічні характеристики тернарних халькогенідів зібрані в табл. 1. Співвідношення компонентів, температури й характер плавлення сполук у досліджуваних системах наведено в табл. 2.

© Олексюк І. Д., Мозолюк М. Ю., Піскач Л. В., Литвінчук М. Б., Парасюк О. В., 2012

Таблиця 1

Кристалохімічні характеристики тернарних халькогенідів

| Проміжна фаза | ПГ | Параметр комірки, нм | | | Література |
|---|-------------------------|----------------------|---|----------|------------|
| | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | |
| Tl ₂ Hg ₃ S ₄ | <i>C2/c</i> | 1,1493 | 0,66953 <i>b</i> = 114,98° | 1,2937 | [16] |
| Tl ₂ Hg ₃ Se ₄ | <i>C2/c</i> | 1,1977 | 0,69264 <i>b</i> = 116,36° | 1,3203 | [16] |
| α-Tl ₄ PbS ₃ | – | 0,8346 | 0,8346 | 1,2526 | [4] |
| β-Tl ₄ PbS ₃ | – | 0,8916 | 0,8795 | 0,8211 | [4] |
| Tl ₄ PbSe ₃ | <i>P4/ncc</i> | 0,85346 | – | 1,26871 | [6] |
| Tl ₂ SiS ₃ | <i>P-1</i> | 0,6699 | 0,6645 <i>α</i> = 90,32°; <i>β</i> = 112,00°; <i>γ</i> = 112,32° | 0,8380 | [7] |
| Tl ₄ SiS ₄ | <i>Cc</i> | 1,2518 | 1,1241 <i>β</i> = 112,80° | 0,7567 | [8] |
| Tl ₂ SiSe ₃ | <i>P-1</i> | 0,6875 | 0,6866 <i>α</i> = 90,50°; <i>β</i> = 111,69°; <i>γ</i> = 113,70° | 0,8731 | [7] |
| Tl ₄ SiSe ₄ | <i>C2/c</i> | 1,1664 | 0,7277 <i>β</i> = 99,93° | 2,4903 | [8] |
| Hg ₄ SiS ₆ | <i>Cc</i> | 1,23020 | 0,71031 <i>β</i> = 109,721° | 1,22791 | [11] |
| α-Hg ₄ SiSe ₆ | <i>Cc</i> | 1,28110 | 0,74034 <i>β</i> = 109,605° | 1,27471 | [11] |
| Pb ₂ SiS ₄ | <i>P2₁/c</i> | 0,64721 | 0,66344 <i>β</i> = 108,805° | 1,6832 | [10] |
| Pb ₂ SiSe ₄ | <i>P2₁/c</i> | 0,8567 | 0,7074 | 1,3616 | [10] |

Таблиця 2

Температури утворення і характер плавлення сполук у досліджуваних системах

| Система | Температура утворення (К) і тип плавлення сполук | | | | | | Література |
|--------------------------------------|---|-------|-------|-------|--------|--------|------------|
| | 1:1 | 2:1 | 1:2 | 1:3 | 3:2 | 4:1 | |
| Tl ₂ S–HgS | – | – | – | 648 і | – | – | [14] |
| Tl ₂ Se–HgSe | – | – | – | 691 і | – | – | [5] |
| Tl ₂ S–PbS | – | 725 к | – | – | – | – | [4] |
| Tl ₂ Se–PbSe | – | 803 к | – | – | – | – | [2] |
| Tl ₂ S–SiS ₂ | 853 к | 700 к | 925 к | – | – | – | [1] |
| Tl ₂ Se–SiSe ₂ | 833 к | – | 657 к | – | – | – | [1] |
| HgS–SiS ₂ | – | – | – | – | – | ? | [11] |
| HgSe–SiSe ₂ | – | – | – | – | – | 1440 к | [13] |
| PbS–SiS ₂ | – | ? | – | – | 1080 к | – | [3] |
| PbSe–SiSe ₂ | – | ? | – | – | – | – | [10] |

к – конгруентний характер плавлення;

і – інконгруентний характер плавлення.

Матеріали та методи. Для дослідження фазових рівноваг у квазіпотрійних системах Tl₂X–{Hg, Pb}X–SiX₂ (X – S, Se) як вихідні компоненти для виготовлення сплавів використовували прості речовини: талій, свинець, кремній, сірку, селен (усі чистотою не менше 99,99 мас. %) і попередньо одержані меркурій (II) сульфід чи селенід. Синтез зразків проводили одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах, які нагрівали зі швидкістю 30 К/год до 1220 К. За цієї температури розплави витримували впродовж шести годин та охолоджували зі швидкістю 10 К·год⁻¹ до 520 К. Гомогенізуючий відпал за цієї температури тривав 250 год. Процес синтезу завершувався гартуванням ампул зі сплавами в холодній воді.

Рентгенодифракційні спектри відбиттів одержували на приладі ДРОН 4-13 із Ni-фільтром у режимі покрокового сканування з використанням CuK_α-випромінювання (10° ≤ 2θ ≤ 80°, кроком лі-

чильника $0,05^\circ$ та часом експозиції 3 с у точці – для РФА). Обробку даних здійснювали за допомогою пакета програм PDWin2.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження

Ізотермічні перерізи систем $Tl_2X-HgX-SiX_2$ при 520 K

Для вивчення взаємодії компонентів у квазіпотрійній системі $Tl_2S-HgS-SiS_2$ синтезовано 59 зразків. Фазовий та хімічний склади сплавів, а також ізотермічний переріз представлено на рис. 1.

У системі при 520 K виявлено дві нові тетраїрні фази: Tl_2HgSiS_4 , яка утворюється при еквімолярному співвідношенні бінарних сульфідів, і тетраїрної проміжної фази, найбільш чиста дифрактограма якої одержана для сплаву зі складом 20 мол. % Tl_2S , 20 мол. % HgS , 60 мол. % SiS_2 , що відповідає формулі $\sim Tl_2HgSi_3S_8$.

За результатами дослідження 57 сплавів побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $Tl_2Se-HgSe-SiSe_2$ при 520 K, який разом із хімічним та фазовим складами виготовлених зразків представлено на рис. 2. У межах концентраційного трикутника вперше встановлено існування двох тетраїрних сполук: $Tl_2HgSiSe_4$ та $Tl_2HgSi_2Se_6$. Кількість фазових полів у системі досить значна, оскільки концентраційний трикутник містить десять сполук, дві з яких тетраїрні. Дев'ятнадцять двофазних рівноваг системи обмежують десять полів сумісної кристалізації трьох фаз.

Кристалічну структуру фази $Tl_2HgSiSe_4$, яка кристалізується в тетрагональній сингонії (ПГ $I\bar{4}2m$), розраховано методом порошку ($a = 0,80407(1)$ нм, $c = 0,68852(2)$ нм).

Ізотермічні перерізи систем $Tl_2X-PbX-SiX_2$ при 520 K

Фазові рівноваги у квазіпотрійній системі $Tl_2S-PbS-SiS_2$ при 520 K установлювали дослідженням 58 сплавів. Хімічний та фазовий склади зразків наведено на рис. 3. За результатами РФА та РСА побудовано ізотермічний перетин діаграми стану квазіпотрійної системи за температури відпалу. За умов дослідження вперше встановили існування двох тетраїрних сполук при співвідношенні бінарних компонентів 1:1:1 та 1:1:3, які описуються формулами Tl_2PbSiS_4 , $\sim Tl_2PbSi_3S_8$, відповідно.

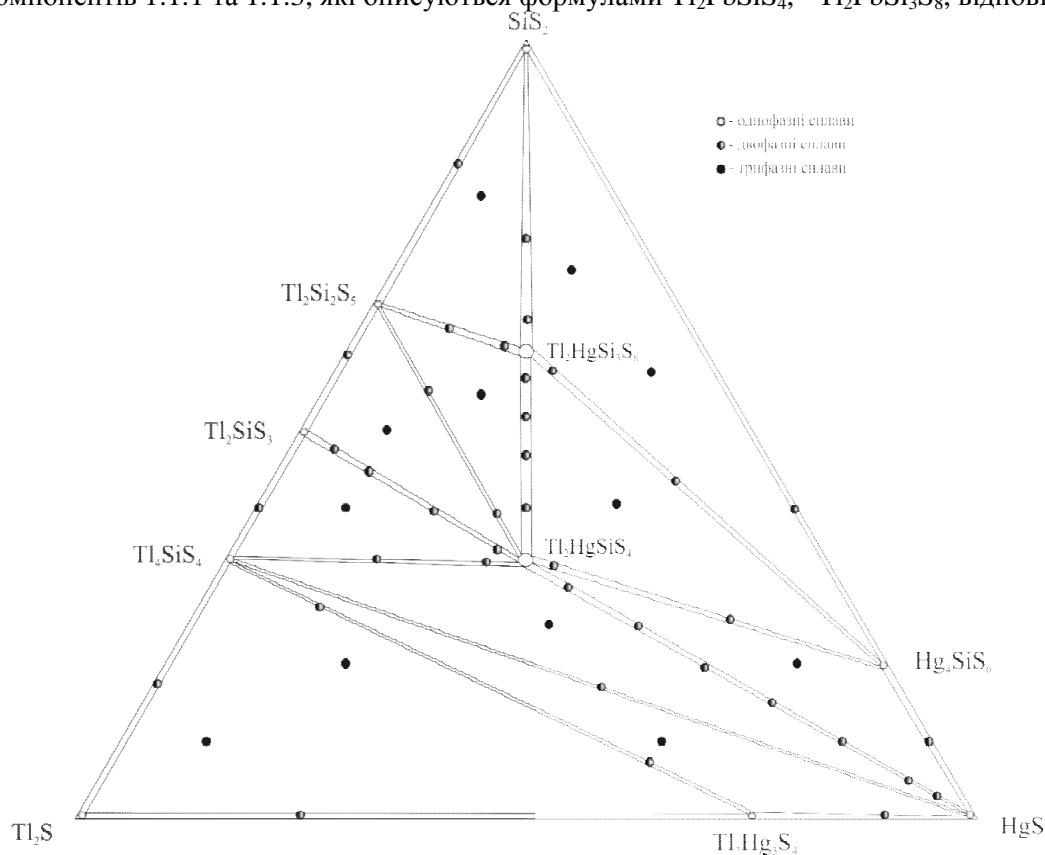


Рис. 1. Хімічний та фазовий склади сплавів, ізотермічний переріз системи $Tl_2S-HgS-SiS_2$ при 520 K

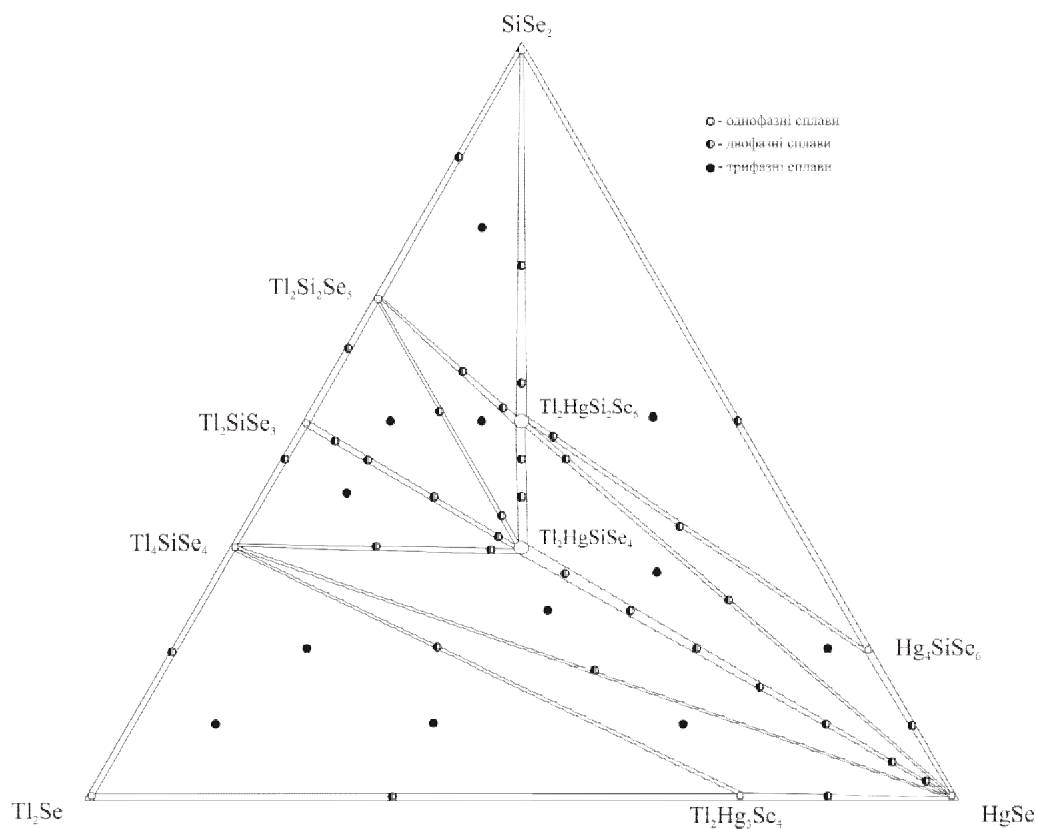


Рис. 2. Хімічний та фазовий складів сплавів, ізотермічний переріз системи $Tl_2Se-HgSe-SiSe_2$ при 520

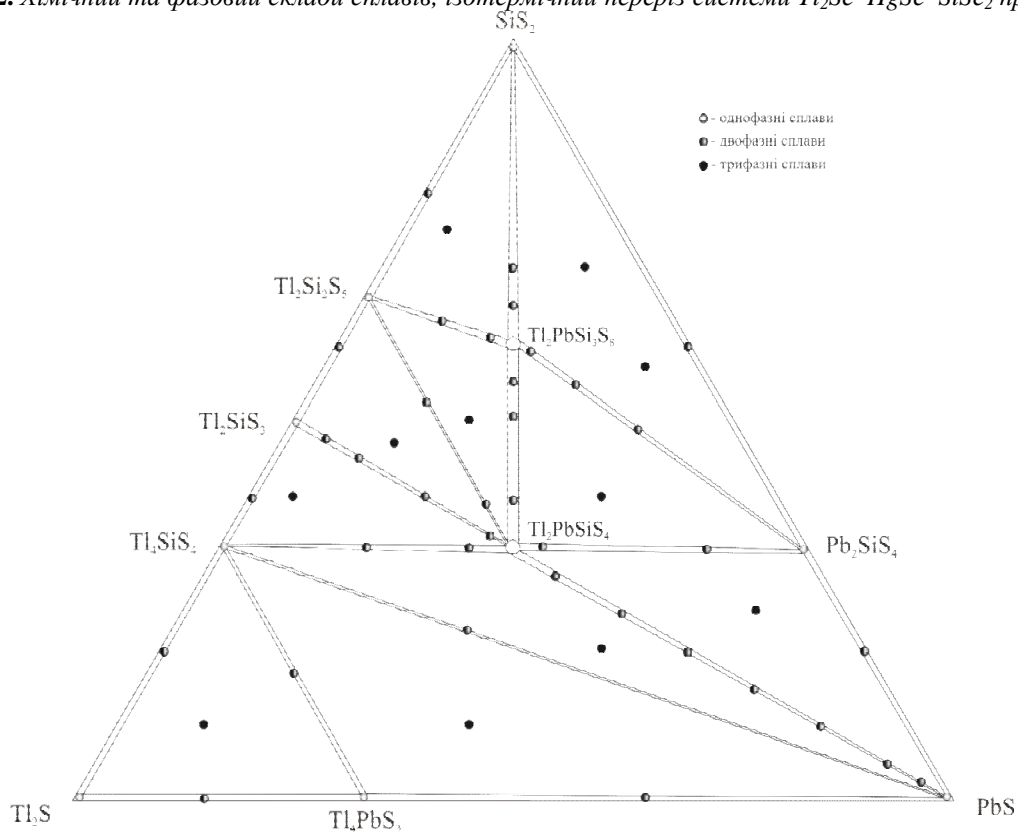


Рис. 3. Хімічний та фазовий складів сплавів, ізотермічний переріз системи $Tl_2S-PbS-SiS_2$ при 520 K

Кристалічна структура $\text{Tl}_2\text{PbSiSe}_4$, розрахована методом порошку, є моноклінною (ПГ $P2_1/a$, $a = 0,88141(4)$, $b = 0,90150(5)$, $c = 1,04383(5)$ нм, $\beta = 94,490(4)^\circ$). Склад $\sim\text{Tl}_2\text{PbSi}_3\text{S}_8$ є приблизним і встановлений відповідно до найбільш чистої дифрактограми та рівноваг, які утворює ця фаза з іншими сполуками системи. Обидва тетрарні халькогеніди триангулюють площину концентраційного трикутника на десять трифазних областей.

Для вивчення фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{SiSe}_2$ синтезовано 55 зразків, із яких – 9 однофазних, 34 двофазних та 12 трифазних. Хімічний та фазовий склад, а також ізотермічний переріз зображено на рис. 4.4. На обмежуючих сторонах трикутника Гіббса існує п'ять тернарних сполук: Tl_4SiSe_4 , Tl_2SiSe_3 , $\text{Tl}_2\text{Si}_2\text{Se}_5$, Tl_4PbSe_3 , Pb_2SiSe_4 . При 520 К у дослідженій системі утворюється тетрарна сполука $\text{Tl}_2\text{PbSiSe}_4$, яка має бінарні рівноваги з силіційвмісними талій (I) та плумбум (II) селенідами. У системі мають місце вісім триангулюючих перетинів, які відмежовують вісім трифазних областей.

Політермічні перерізи $\text{Tl}_2\text{SiX}_3-\{\text{Hg}, \text{Pb}\}\text{X}$

Для встановлення характеру та температури плавлення еквімолярних тетрарних проміжних фаз було досліджено перерізи $\text{Tl}_2\text{SiX}_3-\{\text{Hg}, \text{Pb}\}\text{X}$.

Перерізи $\text{Tl}_2\text{SiX}_3-\text{HgX}$

Діаграма фазових рівноваг системи $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3-\text{HgS}$ представлена політермічним перерізом на рис. 5, а. У системі утворюється тетрарна фаза $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$ за перитектичною реакцією $\text{L}+\text{HgS} \leftrightarrow \gamma-\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$ при 654 К. Ця сполука володіє поліморфним перетворенням при 585 К. На діаграмі також має місце евтектична взаємодія з координатами нонваріантної точки 36 мол. % HgS та 640 К. Фазовий перехід $\beta-\text{HgS} \leftrightarrow \beta'-\text{HgS}$ представлено горизонталлю при 616 К. Розчинність вихідного бінарного халькогеніду в Tl_2SiSe_3 не перевищує 5 мол. %.

За результатами дослідження зразків квазібінарного перерізу $\text{Tl}_2\text{SiSe}_3-\text{HgSe}$ побудовано його фазову діаграму стану (рис. 5, б). Ліквідус системи складається з трьох гілок первинної кристалізації Tl_2SiSe_3 , HgSe та $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$. Тетрарна сполука утворюється внаслідок перитектичного процесу $\text{L}+\text{HgSe} \leftrightarrow \text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$ при 703 К. При 653 К протікає евтектичний розпад рідини (поле 1) на Tl_2SiSe_3 та $\text{Tl}_2\text{HgSiSe}_4$ в точці з вмістом 35 мол. % HgSe .

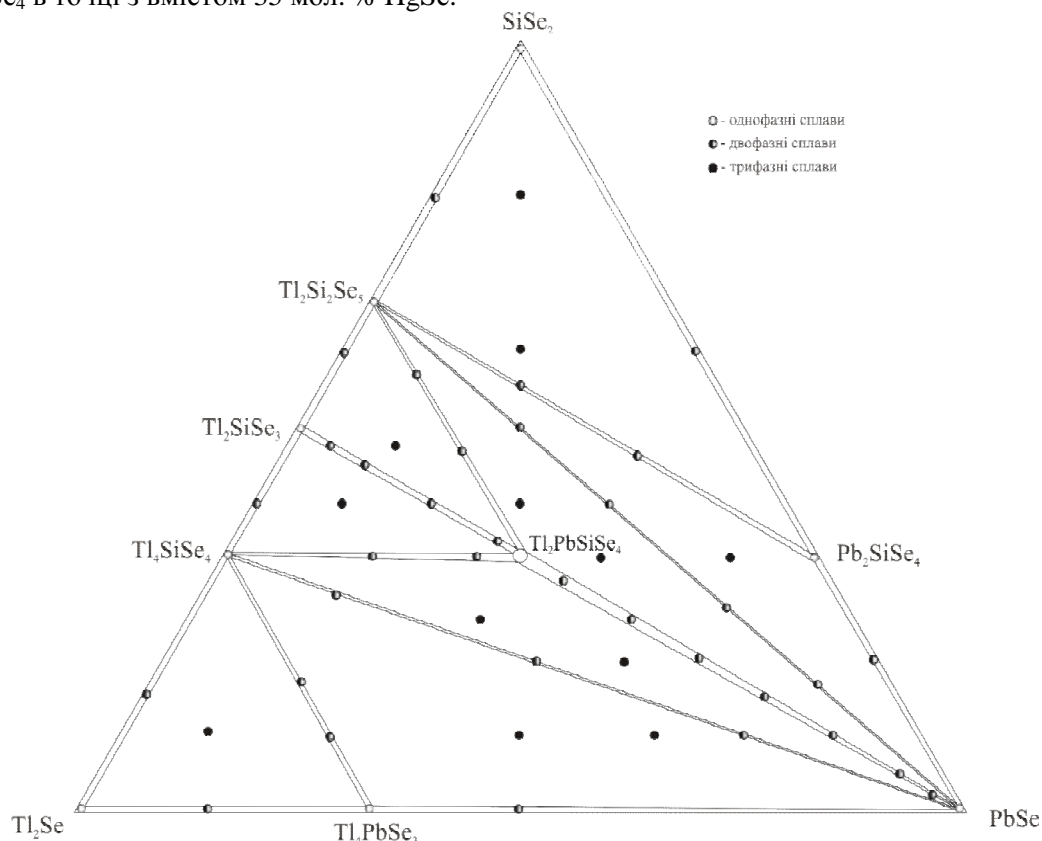


Рис. 4. Хімічний та фазовий склади сплавів, ізотермічний переріз системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{PbSe}-\text{SiSe}_2$ при 520 К

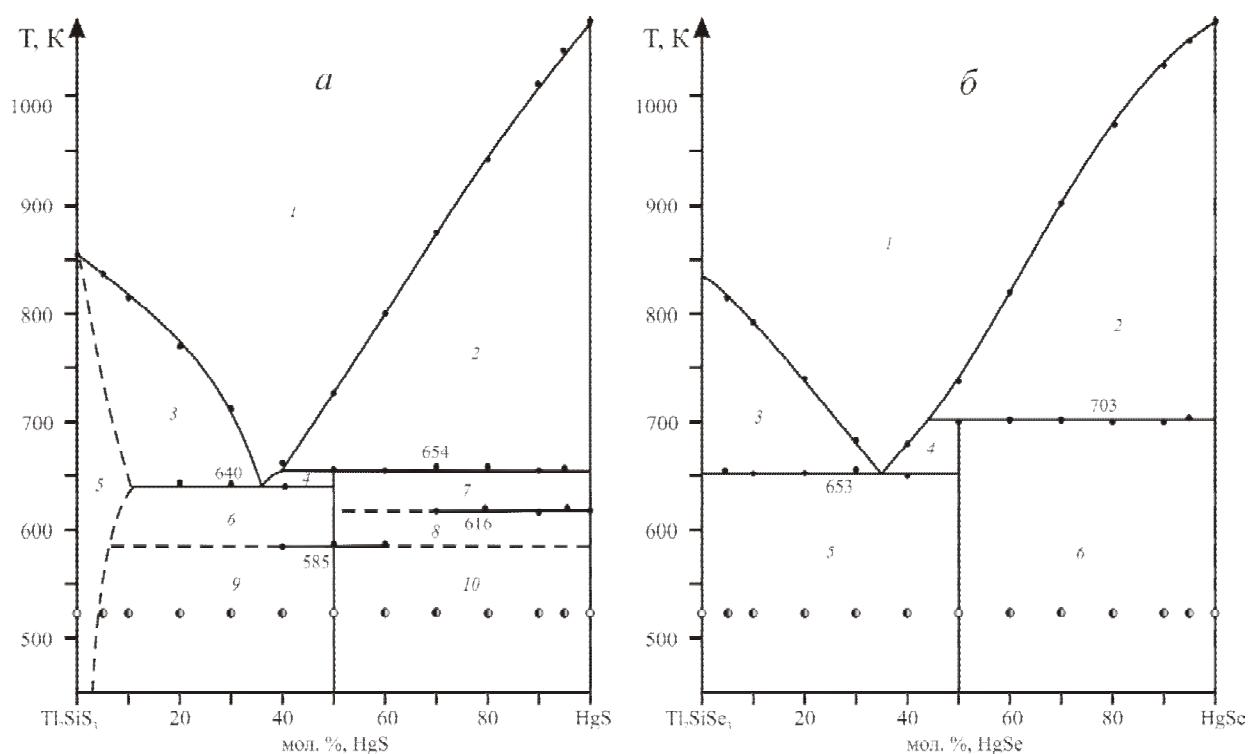


Рис. 5. *Діаграми фазових рівноваг перерізів Tl_2SiS_3 - HgS та Tl_2SiSe_3 - $HgSe$:*

(а): 1 – L , 2 – $L + \beta\text{-}HgS$, 3 – $L + \alpha$, 4 – $L + \gamma\text{-}Tl_2HgSiS_4$, 5 – α , 6 – $\gamma\text{-}Tl_2HgSiS_4 + \alpha$, 7 – $\gamma\text{-}Tl_2HgSiS_4 + \beta\text{-}HgS$, 8 – $\gamma\text{-}Tl_2HgSiS_4 + \beta'\text{-}HgS$, 9 – $\alpha + \gamma'\text{-}Tl_2HgSiS_4$, 10 – $\gamma'\text{-}Tl_2HgSiS_4 + \beta'\text{-}HgS$;

(б): 1 – L , 2 – $L + HgSe$, 3 – $L + Tl_2SiSe_3$, 4 – $L + Tl_2HgSiSe_4$, 5 – $Tl_2HgSiSe_4 + Tl_2SiSe_3$, 6 – $Tl_2HgSiSe_4 + HgSe$

Перерізи Tl_2SiX_3 - PbX

Рентгенівські дослідження 13 сплавів перерізу Tl_2SiS_3 - PbS при 520 К указують на існування в системі проміжної еквімолярної тетравної фази Tl_2PbSiS_4 (рис. 4.1). Ліквідус системи складається з трьох полів первинної кристалізації PbS , Tl_2SiS_3 та Tl_2PbSiS_4 . Солідус утворений двома горизонталями: перитектичною при 818 К і евтектичною при 723 К. Уміст PbS у нонваріантній евтектичній точці – 19 мол. %, а перитектичний – 46 мол. %. Тетравна сполука утворюється за перитектичною реакцією $L + PbS \leftrightarrow Tl_2PbSiS_4$.

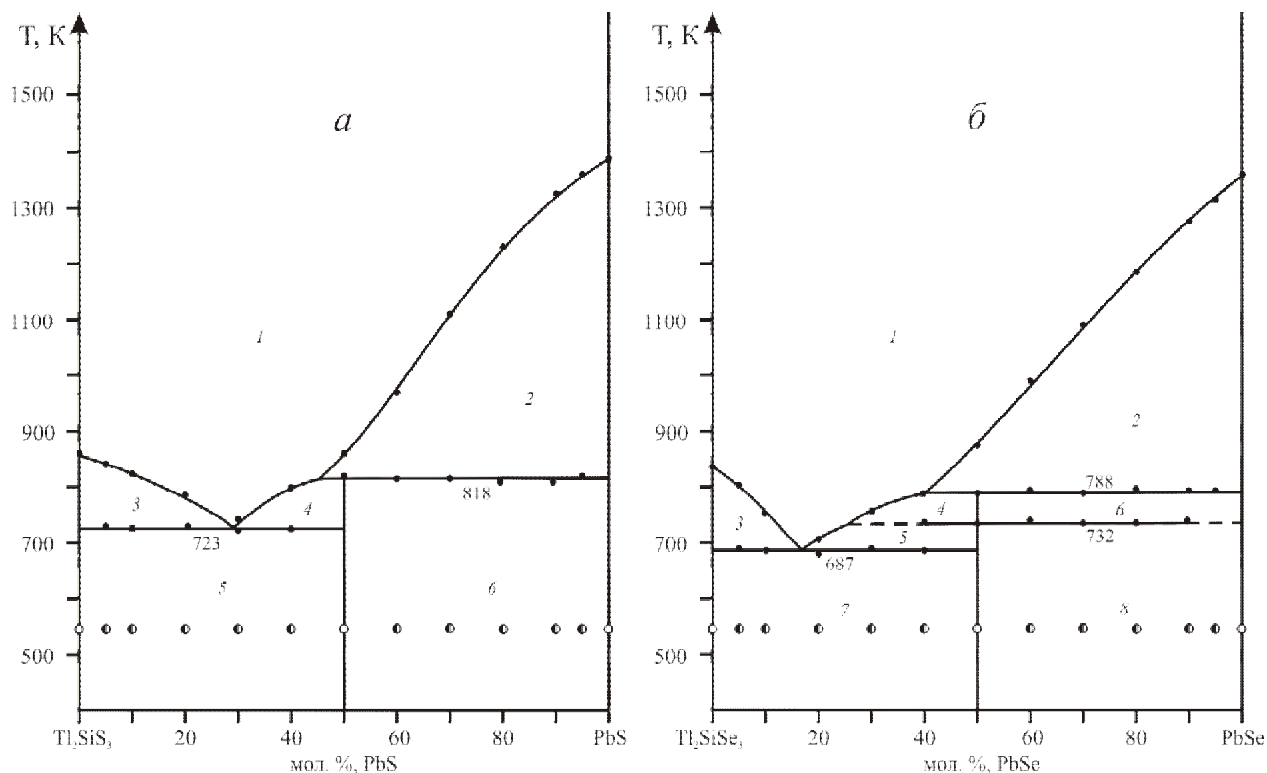


Рис. 6. Діаграми фазових рівноваг перерізів Tl_2SiS_3 – PbS та Tl_2SiSe_3 – $PbSe$:

(а): 1 – L , 2 – $L + PbS$, 3 – $L + Tl_2SiS_3$, 4 – $L + Tl_2PbSiS_4$, 5 – $Tl_2PbSiS_4 + Tl_2SiS_3$, 6 – $Tl_2PbSiS_4 + PbS$;
(б): 1 – L , 2 – $L + PbSe$, 3 – $L + Tl_2SiSe_3$, 4 – $L + \gamma-Tl_2PbSiSe_4$, 5 – $L + \gamma'-Tl_2PbSiSe_4$, 6 – $\gamma-Tl_2PbSiSe_4 + PbSe$,
7 – $\gamma'-Tl_2PbSiSe_4 + Tl_2SiSe_3$, 8 – $\gamma'-Tl_2PbSiSe_4 + PbSe$

Діаграма стану системи Tl_2SiSe_3 – $PbSe$ побудована за результатами дослідження 13 сплавів (рис. 6, б). Ліквідус утворений чотирма моноваріантними лініями, які відмежовують поля первинної кристалізації вихідних компонентів і НТ- та ВТ-модифікацій тетрарної фази $Tl_2PbSiSe_4$, яка утворюється в результаті перитектичної взаємодії $L + PbSe \leftrightarrow Tl_2PbSiSe_4$ при 788 К. Під час пониження температури для тетрарної сполуки відбувається поліморфний перехід $\gamma-Tl_2PbSiSe_4 \leftrightarrow \gamma'-Tl_2PbSiSe_4$. Геометричним відображенням цього процесу виступає горизонталь при 732 К. Координати перитектики 40 мол. % та 788 К. $Tl_2PbSiSe_4$ із Tl_2SiSe_3 утворює евтектику при 687 К і 17 мол. % $PbSe$.

Висновки. Результатами дослідження фазових рівноваг у системах Tl_2X – $\{Hg, Pb\}X$ – SiX_2 ($X = S, Se$) представлені їх ізо- та політермічними перетинами. У всіх системах мають місце сполуки еквімолярного складу, які плавляться інконгруентно. Температури утворення плумбумовмісних сполук є значно вищими порівняно з меркурієвмісними. Крім сполук $Tl_2\{Hg, Pb\}SiX_4$, знайдені $Tl_2\{Hg, Pb\}Si_3S_8$ та $Tl_2HgSi_2Se_6$.

Список використаної літератури

1. Лазарев В. Б. Фазовые равновесия в системах $Tl_2S(Se)$ – $SiS_2(Se_2)$ / В. Б. Лазарев, Е. Ю. Переш, В. И. Староста // Журн. неорг. химии. – 1983. – Т. 28, № 8. – С. 2097–2099.
2. Малаховська-Росоха Т. О. Системи Tl – $Sn(Pb)$ – $S(Se, Te)$: фазові рівноваги, одержання монокристалів тернарних сполук та їх властивості : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.01 «Неорганічна хімія» / Т. О. Малаховська-Росоха. – Ужгород, 2009. – 20 с.
3. Шелимова Л. Е. Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении (системы на основе халькогенидов Si, Ge, Sn, Pb) / Л. Е. Шелимова, В. Н. Томашик, В. И. Грыцив. – М. : Наука, 1991. – 368 с.
4. Фізико-хімічна взаємодія у системі Tl_2S – PbS / М. Й. Філеп, М. Ю. Сабов, І. Є. Барчій, А. М. Соломон // Наук. вісн. Ужгород. нац. ун-ту. – 2011. – № 26. – С. 9–12.
5. Asadov M. M. Phase equilibria and thermodynamic properties of the $Hg - Tl - Se$ system / M. M. Asadov, M. B. Babanly, A. A. Kuliev // Zhurn. neorgan. khimii. – 1982. – № 27. – P. 3173–3178.
6. Crystal structure of the Tl_4PbSe_3 ternary compound / Т. О. Malakhovska, М. Yu. Sabov, Е. Yu. Peresh, V. Pavlyuk, B. Marciniak // Chem. Met. Alloys. – 2009. – № 2. – P. 15–17.

7. Eulenberger G. Ternäre Thalliumchalkogenide mit $Tl_4Ge_2S_6$ -Struktur / G. Eulenberger // *Monatsh. Chem. Teile Wissensch.* – 1982. – V. 113. – P. 859–867.
8. Eulenberger G. Structures of Tetrathallium(I) Tetrathiosilicate(IV) and Tetrathallium(I) Tetraselenosilicate(IV) / G. Eulenberger // *Acta Cryst. (C)* – 1986. – V. 42. – P. 528–534.
9. Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur des Dithallium (I)blei(II) tetra- thiogermanats(IV) Tl_2PbGeS_4 / G. Eulenberger // *Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem., Org. Chem.* – 1980. – V. 35. – P. 335–339.
10. Iglesias J. E. Ternary Chalcogenide compounds AB_2X_4 : The crystal structures of $SiPb_2S_4$ and $SiPb_2Se_4$ / J. E. Iglesias, H. Steinfink // *J. Solid State Chem.* – 1973. – V. 6. – № 1. – P. 93–98.
11. Gulay L. D. Crystal structure of the Hg_4SiS_6 and Hg_4SiSe_6 compounds / L. D. Gulay, I. D. Olekseyuk, O. V. Parasyuk // *J. Alloys Compd.* – 2002. – № 347. – P. 115–120.
12. Parasyuk O.V. Phase relations in the quasi-binary Cu_2GeS_3 – ZnS and quasi-ternary Cu_2S – $Zn(Cd)S$ – GeS_2 systems and crystal structure of Cu_2ZnGeS_4 / O. V. Parasyuk, L. V. Piskach, Ya. E. Romanyuk et al. // *J. Alloys Compd.* – 2005. – V. 397. – P. 85–94.
13. Parasyuk O. V. The Ag_2Se – $HgSe$ – $SiSe_2$ system in the 0–60 mol. % $SiSe_2$ region / O. V. Parasyuk, L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, I. D. Olekseyuk // *J. Alloys Compd.* – 2003. – V. 348. – P. 157–166.
14. Phase equilibria in the Tl_2S – HgS and Tl_2Se – $HgSe$ systems (in Russian) / A. A. Kuliev, M. M. Asadov, R. A. Kuliev, M. B. Babanly // *Zhurn. neorgan. khimii.* – 1978. – № 23. – P. 854–856.
15. Tl_2AXTe_4 ($A = Cd, Hg, Mn$; $X = Ge, Sn$): Crystal Structure, and Thermoelectric Properties / M. A. McGuire, Th. J. Scheidemantel, J. V. Badding, F. J. DiSalvo // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – P. 6186–6191.
16. $Tl_2Hg_3Q_4$ ($Q = S, Se, \text{ and } Te$): High-Density, Wide-Band-Gap Semiconductors / S. Johnsen, S. C. Peter, S. L. Nguyen, J.-H. Song, H. Jin, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis // *Chem. Mater.* – 2011. – № 23. – P. 4375–4383.

Стаття надійшла до редколегії
11.04.2012 р.